

**(54) PRODUCTION OF CARBOXYL-TERMINATED POLYSTYRENE**

(11) 63-83107 (A) (43) 13.4.1988 (19) JP  
 (21) Appl. No. 61-228287 (22) 29.9.1986  
 (71) NIPPON STEEL CORP(1) (72) MASANAO KAWABE(2)  
 (51) Int. Cl<sup>4</sup>. C08F12/08, C08F2/02, C08F2/38, C08F4/32, C08F12/12

**PURPOSE:** To produce simply and economically the title polymer of a controlled MW distribution, by radical-polymerizing styrene by a bulk polymerization process while continuously feeding a COOH-containing initiator and a COOH-containing chain transfer agent to the polymerization system.

**CONSTITUTION:** The title polymer having a number-average MW, Mn, of 10,000~50,000, a ratio of a weight-average MW, Mw, to a number-average MW, Mn, of 1.5~3.0 and the average number of COOH groups per molecule of 1.0~2.0 is produced by continuously or intermittently feeding a COOH-containing radical polymerization initiator (e.g., succinic peroxide) and a COOH-containing chain transfer agent (e.g., thioglycolic acid) to the reaction system in performing the radical polymerization of an (alkyl)styrene by a bulk polymerization process. By controlling the feed rates of said initiator and said chain transfer agent, a polymer having an MW freely controllable in a wide range and a narrow MW distribution can be obtained, and COOH groups can be efficiently introduced into the polymer molecule.

**(54) PRODUCTION OF FLUORINATED COPOLYMER**

(11) 63-83108 (A) (43) 13.4.1988 (19) JP  
 (21) Appl. No. 61-227698 (22) 26.9.1986  
 (71) NIPPON MEKTRON LTD (72) JUN OKABE(1)  
 (51) Int. Cl<sup>4</sup>. C08F214/18, C08F214/26, C08F216/14

**PURPOSE:** To obtain the title polymer which is excellent in weathering and chemical resistance, has flexibility and can form a transparent film, by copolymerizing a fluorinated olefin with a plurality of specified vinyl ethers and a function-containing monomer.

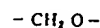
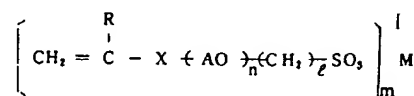
**CONSTITUTION:** About 20~70mol% fluorinated olefin (A) (preferably, tetrafluoroethylene) is copolymerized with about 10~40mol% 2-chloroethyl vinyl ether (B), about 10~40mol% alkyl vinyl ether (C) (e.g., ethyl vinyl ether) and about 1~15mol% function-containing monomer (D) (e.g., 4-hydroxybutyl vinyl ether). Generally, a fluorinated polymer is excellent in weathering and chemical resistance, and especially when tetrafluoroethylene is used, these properties can be further improved. Although the transparency of the obtained copolymer is injured when component C alone is copolymerized, it can be improved by the incorporation of component B. Component D introduces a curing part necessary to form a cured film of the copolymer and improves the adhesiveness, solvent resistance, etc. of the cured film.

**(54) MODIFIER FOR POLYMER AND MODIFICATION METHOD**

(11) 63-83109 (A) (43) 13.4.1988 (19) JP  
 (21) Appl. No. 61-228556 (22) 26.9.1986  
 (71) SANYO CHEM IND LTD (72) NOBUO HISADA(1)  
 (51) Int. Cl<sup>4</sup>. C08F216/14, C08F2/26, C08F220/38

**PURPOSE:** To obtain the title modifier which is excellent in compatibility with an ethylenically unsaturated monomer and can give a uniform copolymer, comprising a sulfonic acid (salt) of a specified formula.

**CONSTITUTION:** A modifier for polymer, comprising a sulfonic acid (salt) of formula I (wherein R is H or CH<sub>3</sub>, X is a group of formula II or III, A is a 2~4C alkylene, n and l are each an integer ≥2, M is a monovalent or bivalent cation and m is 1 or 2), e.g., a compound obtained by esterifying (meth)acrylic acid with a polyoxyalkylenealkyl halide and converting the product into a sulfonic acid (optionally, salt) by treatment with a sulfonating agent. This modifier has good compatibility with the monomer to be polymerized, so that it can give a uniform polymer. Further, a polymer of improved performances (degree of polymerization, dyeability, antistatic property, etc.) can be obtained with a monomer conversion at least equivalent to that attained when a modifier comprising a well-known anionic monomer is used. The obtained polymer emulsion has excellent mechanical and chemical stability and a reduced foaming property, and a film or a coating obtained therefrom is excellent in water resistance and adhesiveness.



⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報(A) 昭63-83108

⑬ Int. Cl.<sup>1</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和63年(1988)4月13日  
C 08 F 214/18 MKK 7602-4J  
214/26 MKQ 7602-4J  
216/14 MKZ 8620-4J  
I 01 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 含フッ素共重合体の製造方法

⑯ 特 願 昭61-227698

⑰ 出 願 昭61(1986)9月26日

⑱ 発 明 者 岡 部 純 茨城県北茨城市中郷町下板井974  
⑲ 発 明 者 達 春 美 茨城県日立市弁天町3-8-4  
⑳ 出 願 人 日本メクトロン株式会社 東京都港区芝大門1丁目12番15号  
㉑ 代 理 人 弁理士 吉田 俊夫

明 願 書

1 発明の名称

含フッ素共重合体の製造方法

2 特許請求の範囲

1. (a) 含フッ素オレフィン約20~70モル%、  
(b) 2-クロルエチルビニルエーテル約10~40モル%、(c) アルキルビニルエーテル約10~40モル%および(d) 官能性基含有単合体約1~15モル%を共重合させることを特徴とする含フッ素共重合体の製造方法。

2. (a) 成分がテトラフルオロエチレンである特許請求の範囲第1項記載の含フッ素共重合体の製造方法。

3. (d) 成分がヒドロキシル基またはエポキシ基含有単合体である特許請求の範囲第1項記載の含フッ素共重合体の製造方法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、含フッ素共重合体の製造方法に関す

る。更に詳しくは、耐候性、耐薬品性などにすぐれているばかりではなく、可塑性を有し、透明塗膜を形成し得る含フッ素共重合体の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

含フッ素共重合体は、一般に耐候性、耐薬品性などにすぐれていることが知られているが、その一方でフッ素含有率の高い共重合体は、溶剤可溶性に乏しいこともまたよく知られている。

この溶剤可溶性を改良するものとして、含フッ素オレフィン類とアルキルビニルエーテルなどを共重合する方法が知られており、例えば米国特許第2,834,767号明細書にはテトラフルオロエチレンとエチルビニルエーテルまたは2-クロルエチルビニルエーテルなどとの共重合例が記載されており、それによって弾性状共重合体が得られたとの記載がある。溶剤可溶性の主要目的の一つに塗膜形成が挙げられるが、上記弾性状共重合体に関しては透明性についての記載がなく、実際にこのような組成では白く、不透明な塗膜しか得られな

い。

また、特開昭54-28895号公報には、テトラフルオロエチレン-シクロヘキシルビニルエーテル共重合体が記載されているが、この共重合体は23℃における伸度が3.8%しかなく、可塑性に欠けている。このため、これから形成される塗膜はクラックが発生し易く、保護膜として十分に機能し得ないばかりか、耐熱性、耐寒性の点でも満足されない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

そこで、本発明者らは従来公知の含フッ素共重合体よりも耐熱性、耐寒性を一層向上させ、更に可塑性を有しかつ透明塗膜を形成し得る含フッ素共重合体を求めて種々検討した結果、含フッ素オレフィン、2-クロルエチルビニルエーテルおよびアルキルビニルエーテルに更に官能性基含有単合体を組合せて共重合させることにより、上記目的を有効に達成することができた。

〔問題点を解決するための手段〕

従って、本発明は含フッ素共重合体の製造方法

なども用いることができる。

(d) 成分の官能性基含有単合体としては、一般に官能性基としてヒドロキシル基またはエポキシ基を有する2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、アリルアルコール、2-ヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルビニルエーテル、アリルグリシジルエーテルなどが用いられる。

以上の各成分は、(a) 成分が約20~70モル%、(b) 成分が約10~40モル%、(c) 成分が約10~40モル%、また(d) 成分が約1~15モル%の割合で共重合反応に供せられる。

(a) 成分がこれ以下の割合で用いられると、耐熱性や耐寒性の点で好ましくないばかりではなく、重合率が上がらないという製造面での不都合を生ずる。一方、これ以上の割合で用いられると、製造面での不都合ばかりではなく、得られる共重合体が耐熱可塑性の点で満足し得ないようになる。(b) 成分に関しては、これ以上の割合で用いられ

に偏り、含フッ素共重合体の製造は、(a) 含フッ素オレフィン約20~70モル%、(b) 2-クロルエチルビニルエーテル約10~40モル%、(c) アルキルビニルエーテル約10~40モル%および(d) 官能性基含有単合体約1~15モル%を共重合させることによって行なわれる。

(a) 成分の含フッ素オレフィンとしては、好ましくはテトラフルオロエチレンが単独で用いられるが、この他にフッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロペンなどもテトラフルオロエチレンと併用して用いることができる。

(c) 成分のアルキルビニルエーテルとしては、エチルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、n-ヘキシルビニルエーテルなどが一般に用いられるが、この他第3ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、4-第3ブチルシクロヘキシルビニルエーテルなども用いられ、更にアルキル基がフッ素置換されたフルオロアルキルビニルエーテル

と塗膜の硬度が低下するようになり、一方これより少なく用いられると塗膜の透明性、可塑性が低下するようになる。(c) 成分の場合には、(b) 成分とは逆に、これ以上の割合で用いられると塗膜の透明度が低下し、これより少なく用いられると塗膜の硬度が低下するようになる。また、(d) 成分に関しては、共重合体の硬化塗膜を形成するのに必要な硬化部位の導入のために、このような割合が用いられる。

以上の各成分以外に、この共重合体に含まれている特性を弱めない範囲内で他の単合体、例えばパーフルオロアルキルパーフルオロビニルエーテル、エチレン、プロピレン、イソブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、マレイン酸ジエステル、マレイン酸モノエステル、アクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル、酢酸アリル、酢酸ビニルなどを共重合させることもできる。

共重合反応は、一般に用いられている重合開始剤の存在下において、溶液重合、けん濁重合、乳

化重合など任意の重合方式によって行なうことができる。

得られた共重合体は、共重合体中に硬化部位として導入されたヒドロキシ基、エポキシ基などの官能性基を利用し、硬化剤を用いて約0～200℃で硬化させ、塗膜構造を有する塗膜を形成させることができる。硬化剤としては、官能性基がヒドロキシ基の場合ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどのジイソシアネート類、アチル化またはメチル化メラミン樹脂、アチル化またはメチル化尿素樹脂などが用いられ、官能性基がエポキシ基の場合には各種アミン類などが用いられる。

塗膜の形成に際しては、本発明に係る共重合体が溶剤可溶性であるという性質を利用し、キシレン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、ノブタノールなどのアルコール類、酢酸アチルなどのエステル類、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、エチルセロソルフなどのグリコールエーテル類、市販のシンナー類などの溶剤型塗料として調

製した上で用いることができる。

#### 〔発明の効果〕

本発明方法によって得られる共重合体は、含フッ素オレフィンとして好ましくはテトラフルオロエチレンを用いることにより、共重合体中のフッ素含有量を高め、それによって耐候性や耐薬品性を更に向上させ、それにアルキルビニルエーテルを共重合させるだけでは透明性が得られるようになるが、そこに2-クロルエチルビニルエーテルを更に共重合させることにより、耐候性、耐薬品性、可塑性などのすぐれた特性を実質的に失なうことなく、透明性が高い溶剤可溶性の共重合体を得ることを可能とし、更に共重合体中に導入した硬化部位を利用して剛硬硬化させることにより、塗膜の接着性、耐擦傷性などを改善させる。

このように、本発明に係る共重合体は、溶剤可塑性であるため溶剤型塗料として種々の形状、形態の基材に適用することができ、しかもそこに形成される塗膜は高い透明性を有しており、また可塑性のある弾性的な塗膜を形成させる。従って、

ポリウレタンなどの容易に変形する基材に対して塗布した場合にも、基材の変形に十分追従し得る塗膜を形成させる。

#### 〔実施例〕

次に、実施例について本発明を説明する。

##### 実施例 1

容量200 mlのステンレス製攪拌機付きオートクレーブに、次の各成分を仕込み、

2-クロルエチルビニルエーテル 17.3g  
(30モル%)

エチルビニルエーテル 3.9g  
(10モル%)

4-ヒドロキシブチルビニルエーテル 6.2g  
(10モル%)

メチルイソブチルケトン 100cc

アゾビスイソブチロニトリル 9.1g

液体窒素により固化、脱気した後、テトラフルオロエチレン27g (50モル%)を導入し、オートクレーブの内部が65℃に達する迄徐々に昇温した。内圧は18kg/cm<sup>2</sup>迄上がったが、その後8時間攪拌下

に反応を続け、圧力が2kg/cm<sup>2</sup>に低下した時点でオートクレーブを冷却し、反応を停止した。

無色透明のやや粘潤な溶液が得られ、この溶液をメタノール中に投入し、攪拌すると、白色の重合体が沈殿した。乾燥すると白色弾性状の重合体が47g得られ、これは83%の収率に相当する。

この重合体は、NMRおよび元素分析の結果から、次のような組成を有していた。

テトラフルオロエチレン 51.3モル%  
2-クロルエチルビニルエーテル 28.3モル%  
エチルビニルエーテル 10.6モル%  
4-ヒドロキシブチルビニルエーテル 9.8モル%

得られた共重合体10gをキシレン10gおよびメチルイソブチルケトン10gの混合溶液に溶解し、これに硬化剤(日本ポリウレタン製品コロネートEH)2gを加え、7×15cmのアルミニウム板にアプリケーションを用いて塗布した。このアルミニウム板を、80℃のオーブン中で4時間加熱硬化させると、透明な塗膜が形成された。この塗膜は、

表面光沢60°-60°、鏡面反射75%、鉛筆硬度2H、破断伸び71%、T折曲げ1T、ゴパン目試験100/100、キシロールラテテスト（塗膜面をキシレン含浸布で摩擦し、100回の摩擦で塗膜面の地肌が見えるようになるか否か）OKであった。

また、ポリウレタンエラストマーシート（ポリエステルポリオールからのポリウレタンエラストマー、厚さ2mm）から、JIS 3号ダンベルを作製し、その表面全体に前記共重合体溶液を塗布し、同じく80℃で4時間硬化させた。このようにして作製されたテストピースは、折り曲げても表面クラックを生じさせなかった。

更に、この共重合体被覆ポリウレタンエラストマーテストピースを、水酸化ナトリウムを5%、エタノールを10%溶解させた60℃の水溶液中に70日間浸漬し、水洗、乾燥させた表面を観察すると、殆んど変色はみられず、クラックの発生もなかった。

#### 比較例 1

実施例 1 のポリウレタンエラストマー JIS 3号

テトラフルオロエチレン	50.2モル%
エチルビニルエーテル	40.3モル%
4-ヒドロキシブチルビニルエーテル	9.5モル%

得られた共重合体を用い、実施例 1 と同様にして硬化剤を加えてアルミニウム板上に塗膜を形成させると、形成された塗膜は白色不透明のものであった。

#### 実施例 2～7、比較例 2～7

以下の各単量体を用いて共重合反応を行ない、得られた共重合体を用いて、実施例 1 と同様に行なう観察および測定を行なった。得られた結果は、単量体の仕込み量と共に、表記表に示される。

（単量体略号）

T F E	: テトラフルオロエチレン
C E V E	: 2-クロルエチルビニルエーテル
E V E	: エチルビニルエーテル
B V E	: n-ブチルビニルエーテル
H B V E	: 4-ヒドロキシブチルビニルエーテル

ダンベルに、クロルトリフルオロエチレン-シクロヘキシルビニルエーテル-4-ヒドロキシブチルビニルエーテル（モル比50/40/10）共重合体（超微粒子製品ルミクロン L F 300）20g、硬化剤（コロネート E H）30g およびキシレン10g から調製された溶液を塗布し、80℃で4時間硬化させた。このようにして作製されたテストピースは、折り曲げると精かなしわとクラックを生じさせた。

また、この共重合体被覆ポリウレタンエラストマーテストピースについて、実施例 1 と同様の浸漬試験を行なうと、テストピースは折り曲げた部分を中心に、金属の下ポリウレタン部々に白色の弱い変色がみられた。

#### 比較例 2

実施例 1 において、2-クロルエチルビニルエーテルを用いず、エチルビニルエーテルの使用量を15.0gに変更して共重合を行なうと、42gの白色弾性共重合体を得られた。

この共重合体は、NMR および元素分析の結果から、次のような組成を有していた。

G V E	: グリシジルビニルエーテル
C T F E	: クロルトリフルオロエチレン
H F P	: ヘキサフルオロプロペン
F M V E	: パーフルオロメチルビニルエーテル
以下余白	

五

例	中絶体仕込み(セル%)									クラック の発生	透明性	前中 絶体	伝導 率(%)
	TFC	CEVE	EVE	BVE	HBVE	GVE	CTFE	HFP	FMVE				
実施例2	50	20	20		10					なし	良好	2H	00
" 3	50	30		10	10					"	"	H	80
" 4	30	20	20		10		20			"	"	3H	
" 5	30	20	20		10			20		"	"	3H	
" 6	30	20	20		10				20	"	"	3H	
" 7	50	20	20			10				"	"	2H	
比較例2	50		40		10					"	不良	2H	
" 3	10	20	20		10		40			あり	良好	3H	
" 4	50	5	40		5					なし	不良	2H	
" 5		25					15			あり	良好	2H	
" 6	80	50								"	やや良	HJ	
" 7	50	30	20							なし	良好	H	

(その他の測定結果)

ゴハン目試験：比較例5 (92/100)、例6 (86/100) を除いてすべて100/100

T折曲げ試験：比較例5 (4T)、例6 (3T) を除いてすべて11

キシロールラヂスト：比較例5～7はNG、それ以外はすべてOK

代 理 人 弁 理 士 吉 岡 俊 夫